

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 054 031 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.11.2000 Patentblatt 2000/47

(51) Int. Cl.⁷: **C08G 63/91**, C08G 64/00,
C08G 69/00, C08F 8/00,
C08K 5/5317

(21) Anmeldenummer: **00810408.5**

(22) Anmeldetag: **12.05.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **21.05.1999 CH 94799**

(71) Anmelder:
**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder:
• **Simon, Dirk**
67112 Mutterstadt (DE)
• **Pfaendner, Rudolf**
64668 Rimbach (DE)
• **Herbst, Heinz**
79541 Lörrach (DE)

(54) Molekulargewichtsaufbau und Modifizierung von Polykondensaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichtes und/oder zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten während der Verarbeitung in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensationsprodukt ein Gemisch enthaltend

- a) mindestens ein polyfunktionelles Anhydrid (Polyanhydrid);
- b) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung, deren funktionelle Gruppen mit den Anhydridgruppen der Komponente a) reagieren können; und
- c) mindestens ein Phosphonat zusetzt.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung eines Additivgemisches zur Erhöhung des Molekulargewichtes und zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten während der Verarbeitung in der Schmelze.

EP 1 054 031 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung und zur Modifizierung von Polykondensaten, die Verwendung eines den Molekulargewichtsaufbau bewirkenden Additivgemisches sowie die nach dem Verfahren erhältlichen Polykondensate und ihre Verwendung insbesondere als Schaumprodukte.

[0002] Polykondensate wie zum Beispiel Polyamide, Polycarbonate oder Polyester insbesondere Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT) sowie Polyester copolymere und Polyester-Blends z.B. mit Polycarbonat (PBT/PC) sind wichtige thermoplastische Werkstoffe aus der Gruppe der Ingenieur-Kunststoffe. Teilkristalline Polyester werden für Spritzgiessmassen eingesetzt und zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit und Steifigkeit, hohe Massbeständigkeit und ein günstiges Verschleissverhalten aus. Amorphe Polyester weisen eine hohe Transparenz, hohe Zähigkeit und sehr gute Beständigkeit gegenüber Spannungsrissbildung auf und werden beispielsweise zu Hohlkörpern verarbeitet. Ein weiterer Anwendungsbereich von PET ist die Herstellung von Fasern und Folien.

[0003] Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften hängen entscheidend vom Molekulargewicht des Polymeren ab. Polykondensate werden durch Kondensation in der Schmelze hergestellt. Dabei sind mittlere Molekulargewichte zugänglich. Für einige Anwendungen, wie Getränkeflaschen und technische Fasern, bedarf es höherer Molekulargewichte. Diese können durch eine Polykondensation in fester Phase (Festphasenpolykondensation) erhalten werden (S. Fakirov, Kunststoffe, 74 (1984), 218 und R. E. Grützner, A. Koine, Kunststoffe, 82 (1992), 284). Hierbei wird das Präpolymer einer thermischen Behandlung oberhalb der Glasatemperatur und unterhalb der Schmelztemperatur des Polymeren im Inertgas oder im Vakuum unterzogen. Diese Methode ist jedoch langwierig und energieintensiv. Für eine Erhöhung der intrinsischen Viskosität ist dabei eine Verweilzeit von bis zu 12 Stunden unter Vakuum oder Inertgas bei Temperaturen von 180 bis 240°C notwendig.

[0004] Gemäss US 5 235 027 kann während der Festphasenkondensation auch Pentaerythrit vorteilhaft zugesetzt werden.

[0005] Hingegen wird in der WO 98/33837 offenbart, dass sich ein alleiniger Zusatz von Pentaerythrit bei der Reaktivextrusion nachteilig auf die intrinsische Viskosität von PET auswirkt.

[0006] Eine weitere Möglichkeit zu höheren Molekulargewichten von Polykondensaten und insbesondere von Polyester zu gelangen, ist durch Zusatz eines Tetracarbonsäureanhydrids und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenylalkyl-phosphonsäureesters, wie dies in der US 5,693,681 beschrieben ist. Eine raschere Erhöhung des Molekulargewichts bei relativ niedrigen Schmelztemperaturen erscheint jedoch aus technischen und ökonomischen Gründen wünschenswert.

[0007] Es wurde nun gefunden, dass durch Zusatz einer Kombination aus polyfunktionellem Anhydrid, polyfunktionellem Alkohol oder Phenol und Phosphonat, und anschließender Reaktivextrusion der Mischung zusammen mit einem Polykondensationspolymeren oder Copolymeren, das Molekulargewicht in kurzen Reaktionszeiten stark erhöht werden kann. Überraschenderweise entstehen durch den Zusatz polyfunktioneller Komponenten keine vernetzten Polykondensate, sondern die polyfunktionellen Verbindungen werden im wesentlichen in die Kette eingebaut und führen zu Kettenverlängerungen und/oder Verzweigungen.

[0008] Dies ist insbesondere bei gebrauchten beziehungsweise thermisch oder hydrolytisch geschädigten Polykondensaten, bei welchen die Schädigung typischerweise mit einer Erniedrigung des Molekulargewichtes einhergeht, von besonderem Vorteil. Zum Vergleich sei auf einen typischen Verfahrensweg für die Aufbereitung von PET-Abfällen in DE 4034459 hingewiesen.

[0009] Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens kann man insbesondere bei Polykondensat-Recyclaten aus der Sammlung gebrauchter Artikel wie z.B. gebrauchte Verpackungen (Folien und Flaschen) sowie Textilabfälle eine Molekulargewichtserhöhung erreichen. Damit können Recyclate einer hochwertigen Wiederverwendung zugeführt werden, z.B. als Hochleistungsfaser, Spritzgiessteile, in Extrusionsanwendungen oder als Schäume. Solche Recyclate stammen beispielsweise auch aus Wertstoffsammlungen der Industrie oder des Haushalts, aus Produktionsabfällen, wie z.B. aus der Faserherstellung und von Randabschnitten, oder aus Rücknahmeverpflichtungen, wie z.B. Flaschensammlungen von PET-Getränkeflaschen.

[0010] Zusätzlich werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften durch das gegenständliche Verfahren so verändert, dass sich ansonsten nicht ohne weiteres schäumbare Polykondensate verschäumen lassen.

[0011] Geschäumte Polymere haben gegenüber ungeschäumten Polymeren u.a. die Vorteile der Materialeinsparung, besseren Wärmeisolation, niedrigere Dichte kombiniert mit besseren mechanischen Eigenschaften. Polymer-schäume werden daher in vielen Anwendungen z.B. Verpackung, Wärmeisolierung, Puffer zur Absorption von mechanischen Kräften eingesetzt. Schäume aus Polykondensationsprodukten finden zunehmendes Interesse aufgrund der interessanten mechanischen Eigenschaften, der Dauer-Gebrauchs-Temperaturbeständigkeit und Formbarkeit, welche jenen von anderen Schäumen überlegen sind.

[0012] Im Vergleich zu Polymerisaten sind Polykondensationsprodukte häufig durch niedrige Schmelzviskositäten gekennzeichnet. Gleichzeitig findet sich insbesondere bei Polykondensaten mit aromatischen Einheiten eine deutliche Scherverflüssigung bei der Verarbeitung der Polymerschmelze. Diese deutliche Abhängigkeit der Schmelzviskosität

von der Scherrate geht einher mit geringen Schmelzfestigkeiten und -dehnbarkeiten. Eine ausreichend hohe Schmelzfestigkeit und -dehnbarkeit sind aber wichtige Voraussetzungen für die Schäumbarkeit von Polymeren. Im allgemeinen können daher aus Polykondensaten erst nach einer geeigneten Strukturmodifizierung Schäume hergestellt werden.

[0013] Es ist bekannt, daß nach Polykondensation mit Monomeren, die zu amorphen Polykondensationsprodukten führen, die Schäumbarkeit verbessert wird, wie dies beispielsweise in der EP 560151 beschrieben ist. Dies liegt darin begründet, daß die Scherverflüssigung in der Polymerschmelze bis zu einem gewissen Grad verringert wird. Aufgrund aliphatischer Bestandteile weisen diese Schäume eine geringe hydrolytische Beständigkeit auf zumeist sind diese Schäume bioabbaubar, für Anwendungen im Außenbereich also nicht geeignet. Im übrigen ist ihre Wärmeformbeständigkeit geringer. Außerdem sind diese Monomere verhältnismäßig teuer. Amorphe Polykondensate sind somit nicht unbedingt erwünscht.

[0014] Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichtes und/oder zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten während der Verarbeitung in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensationsprodukt ein Gemisch enthaltend

- a) mindestens ein polyfunktionelles Anhydrid (Polyanhydrid);
- b) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung, deren funktionelle Gruppen mit den Anhydridgruppen der Komponente a) reagieren können; und
- c) mindestens ein Phosphonat

zusetzt.

[0015] Neben Polyester, Polyamid oder Polycarbonat werden von der vorliegenden Erfindung auch die entsprechenden Copolymeren und Blends, wie z.B. PBT/PS, PBT/ASA, PBT/ABS, PBT/PC, PET/ABS, PET/PC, PBT/PET/PC, PBT/PET, PA/PP, PA/PE und PA/ABS, umfasst. Es muss dabei jedoch berücksichtigt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren, wie alle Methoden, die Austauschreaktionen zwischen den Blendkomponenten zulassen, zu einer Beeinflussung bei Blends, d.h. zur Bildung von copolymeren Strukturen führen kann.

[0016] Bevorzugt ist ein Verfahren, in welchem das Polykondensationsprodukt ein aliphatischer oder aromatischer Polyester, ein aliphatisches oder aromatisches Polyamid oder Polycarbonat oder ein Gemisch (blend) oder Copolymeres davon ist.

[0017] Besonders bevorzugt ist das Polykondensationsprodukt Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylnaphthalat (PEN), Polytrimethylenterephthalat (PTT), ein Copolyester, PA 6, PA 6.6, Polycarbonat enthaltend über Carbonatgruppen verknüpftes Bisphenol A, Bisphenol Z oder Bisphenol F.

[0018] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polykondensat um PET oder ein Copolymeres mit PET.

[0019] Bevorzugt handelt es sich bei dem Polykondensat um ein Recyclat.

[0020] Unter Polyamiden, d.h. sowohl Neu-Polyamiden wie Polyamid-Recyclaten, sind aliphatische und aromatische Polyamide oder Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, zu verstehen. Geeignete Polyamide sind beispielsweise: PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 10.12, PA 12.12 sowie auch amorphe Polyamide und thermoplastische Polyamid-Elastomere wie z.B. Polyetheramide vom Typ Vestamid, Grilamid ELY60, Pebax, Nyim und Grilon ELX. Polyamide der genannten Art sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich.

[0021] Vorzugsweise werden als Polyamide kristalline oder teil-kristalline Polyamide und insbesondere PA6 und PA6.6 oder ihre Mischungen, sowie Recyclate auf dieser Basis, oder Copolymere davon, eingesetzt.

[0022] Bei dem Polyester, d.h. sowohl Neu-Polyester wie Polyesterrecyclat, kann es sich um Homo- oder Mischpolyester handeln, die aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und Diolen oder Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind.

[0023] Die Polyester können sowohl durch Direktveresterung (PTA-Prozess) als auch durch Umesterung (DMT-Prozess) hergestellt werden. Bei der Herstellung können beliebige bekannte Katalysatorsysteme eingesetzt werden.

[0024] Die aliphatischen Dicarbonsäuren können 2 bis 40 C-Atome, die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren 6 bis 10 C-Atome, die aromatischen Dicarbonsäuren 8 bis 14 C-Atome, die aliphatischen Hydroxycarbonsäuren 2 bis 12 C-Atome und die aromatischen wie cycloaliphatischen Hydroxycarbonsäuren 7 bis 14 C-Atome enthalten.

[0025] Die aliphatischen Dirole können 2 bis 12 C-Atome, die cycloaliphatischen Dirole 5 bis 8 C-Atome und die aromatischen Dirole 6 bis 16 C-Atome enthalten.

[0026] Es kann sich auch um Polyoxyalkylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 150 und 40000 handeln.

[0027] Als aromatische Dirole werden jene bezeichnet, bei denen zwei Hydroxygruppen an einen oder verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffreste gebunden sind.

[0028] Ferner ist es möglich, dass die Polyester mit geringen Mengen, z.B. 0,1 bis 3 Mol%, bezogen auf die vorhandenen Dicarbonsäuren, durch mehr als difunktionelle Monomeren (z.B. Pentaerythrit, Trimellitsäure, 1,3,5-Tri(hydroxyphenyl)benzol, 2,4-Dihydroxybenzoesäure oder 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propan) verzweigt

sind.

[0029] Geeignete Dicarbonsäuren sind lineare und verzweigte gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren, aromatische Dicarbonsäuren und cycloaliphatische Dicarbonsäuren. Als aliphatische Dicarbonsäuren kommen jene mit 2 bis 40 C-Atome in Frage, z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Dimersäuren (Dimerisationsprodukte von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren wie Oelsäure), alkylierte Malon- und Bernsteinsäuren wie Octadecylbernsteinsäure.

[0030] Als cycloaliphatische Dicarbonsäuren kommen in Frage: 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3- und 1,4-(Dicarboxylmethyl)-cyclohexan, 4,4'-Dicyclohexyldicarbonsäure.

[0031] Als geeignete aromatische Dicarbonsäuren kommen in Frage: Insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure, sowie 1,3-, 1,4-, 2,6- oder 2,7-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 4,4'-Benzophenondicarbonsäure, 1,1,3-Trimethyl-5-carboxyl-3-(p-carboxylphenyl)-indan, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, Bis-p-(carboxylphenyl)-methan oder Bis-p-(carboxylphenyl)-ethan.

[0032] Bevorzugt sind die aromatischen Dicarbonsäuren, unter ihnen besonders Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure.

[0033] Weitere geeignete Dicarbonsäuren sind jene, die -CO-NH-Gruppen enthalten; sie sind in der DE-A2414349 beschrieben. Auch Dicarbonsäuren, die N-heterocyclische Ringe enthalten, sind geeignet, z.B. solche, die sich von carboxylalkylierten, carboxylphenylierten oder carboxybenzylierten Monoamin-s-triazindicarbonsäuren (vgl. DE-A2121184 und 2533675), Mono- oder Bishydantoinen, gegebenenfalls halogenierten Benzimidazolen oder Parabansäure ableiten. Die Carboxyalkylgruppen kann hierbei 3 bis 20 C-Atome enthalten.

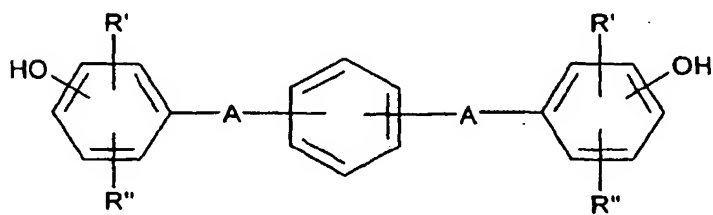
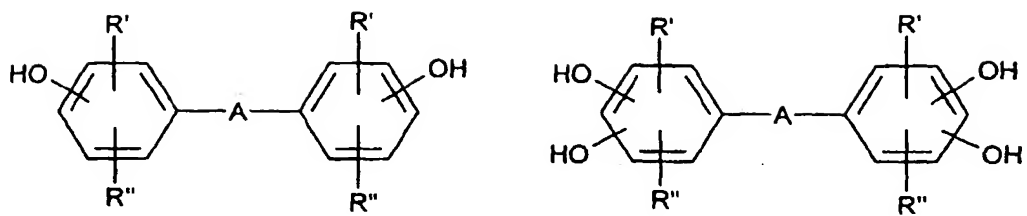
[0034] Geeignete aliphatische Diöle sind die linearen und verzweigten aliphatischen Glykole, besonders die mit 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, z.B.: Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Butandiol, Pentylglykol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol. Ein geeignetes cycloaliphatisches Diol ist z.B. 1,4-Dihydroxycyclohexan. Weitere geeignete aliphatische Diöle sind z.B. 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, aromatisch-aliphatische Diöle wie p-Xylylenglykol oder 2,5-Dichlor-p-xylylenglykol, 2,2-(β-Hydroxyethoxyphenyl)-propan sowie Polyoxyalkylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Die Alkylendiöle sind bevorzugt linear und enthalten insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome.

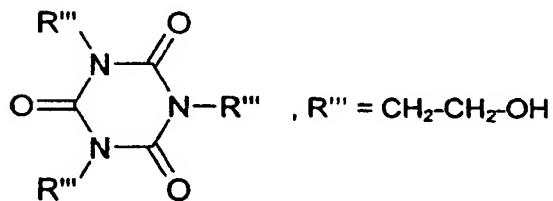
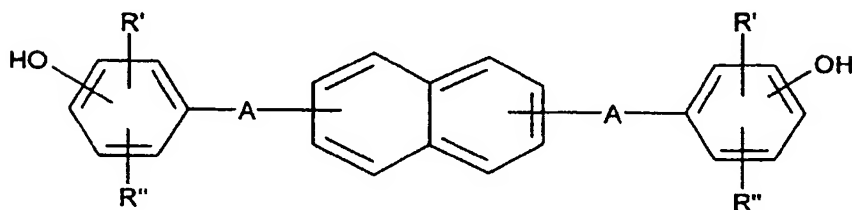
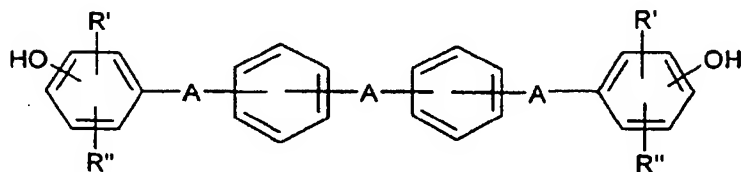
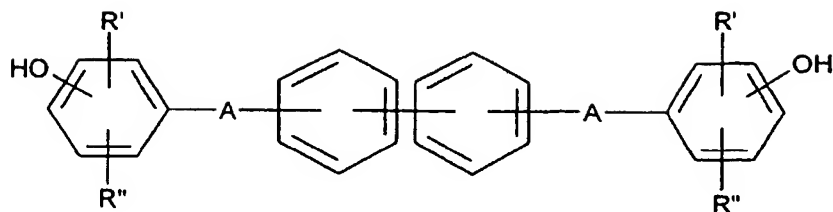
[0035] Bevorzugte Diöle sind die Alkylendiöle, 1,4-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan. Insbesondere bevorzugt sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, sowie 1,2- und 1,3-Propylenglykol.

[0036] Weitere geeignete aliphatische Diöle sind die β-hydroxyalkylierten, besonders β-hydroxyethylierten Bisphenole wie 2,2-Bis[4'-(β-hydroxyethoxy)-phenyl]-propan. Weitere Bisphenole sind später genannt.

[0037] Eine weitere Gruppe von geeigneten aliphatischen Diolen sind die in den deutschen Offenlegungsschriften 1812003, 2342432, 2342372 und 2453326 beschriebenen heterocyclischen Diöle. Beispiele sind: N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin, N,N'-Bis-(β-hydroxypropyl)-5,5-dimethyl-hydantoin, Methylen-bis-[N-(β-hydroxyethyl)-5-methyl-5-ethylhydantoin], Methylen-bis-[N-(β-hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoin], N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-benzimidazol, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-(tetrachlor)-benzimidazol oder N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-(tetrabrom)-benzimidazol.

[0038] Als aromatische Diöle kommen einkernige Diphenole in Betracht und besonders zweikernige, die an jedem aromatischen Kern eine Hydroxylgruppe tragen. Unter aromatisch werden bevorzugt kohlenwasserstoffaromatische Reste wie z.B. Phenylen oder Naphthylen verstanden. Neben z.B. Hydrochinon, Resorcin oder 1,5-, 2,6- und 2,7-Dihydroxynaphthalin sind besonders die Bisphenole zu nennen, die durch die folgenden Formeln dargestellt werden können:





[0039] Die Hydroxylgruppen können sich in m-Stellung, besonders aber in p-Stellung befinden, R' und R'' können in diesen Formeln Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Halogen wie Chlor oder Brom und insbesondere Wasserstoffatome bedeuten. A kann für eine direkte Bindung stehen, oder -O-, -S-, -(O)S(O)-, -C(O)-, -P(O)(C₁-C₂₀-Alkyl)-, gegebenenfalls substituiertes Alkyliden, Cycloalkyliden oder Alkylen bedeuten.

[0040] Beispiele für gegebenenfalls substituiertes Alkyliden sind: Ethyliden, 1,1- oder 2,2-Propyliden, 2,2-Butyliden, 1,1-Isobutyliden, Pentyliden, Hexyliden, Heptyliden, Octyliden, Dichlorethyliden, Trichlorethyliden.

[0041] Beispiele für gegebenenfalls substituiertes Alkylen sind Methylen, Ethylen, Phenylmethylen, Diphenylmethylen, Methylphenylmethylen. Beispiele für Cycloalkyliden sind Cyclopentyliden, Cyclohexyliden, Cycloheptyliden und Cyclooctyliden.

[0042] Beispiele für Bisphenole sind: Bis(p-hydroxyphenyl)-ether oder -thioether, Bis(p-hydroxyphenyl)-sulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)-methan, Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2'-biphenyl, Phenylhydrochinon, 1,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-ethan, 1-Phenyl-bis(p-hydroxyphenyl)-methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)-methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)-ethan, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol, 2,2-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-propan, 1,1- oder 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan, 1,1-Dichlor- oder 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(p-hydroxyphenyl)-ethan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)-cyclopentan und besonders 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A) und 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-C).

[0043] Geeignete Polyester von Hydroxycarbonsäuren sind z.B. Polycaprolacton, Polypivalolacton oder die Polyester von 4-Hydroxycyclohexancarbonsäure, 2-Hydroxy-6-naphthalincarbonsäure oder 4-Hydroxybenzoesäure.

[0044] Weiterhin sind auch Polymere, die überwiegend Esterbindungen, aber auch andere Bindungen enthalten können, geeignet, wie z.B. Polyesteramide oder Polyesterimide.

5 [0045] Polyester mit aromatischen Dicarbonsäuren haben die grösste Bedeutung erlangt, insbesondere die Polyalkylenterephthalate. Bevorzugt sind daher erfindungsgemässe Formmassen, in denen der Polyester aus mindestens 30 Mol%, bevorzugt mindestens 40 Mol%, aromatische Dicarbonsäuren und zu mindestens 30 Mol%, vorzugsweise mindestens 40 Mol%, aus Alkylendiolen mit bevorzugt 2 bis 12C-Atomen aufgebaut ist, bezogen auf den Polyester.

[0046] Insbesondere ist in diesem Fall das Alkylendiol linear und enthält 2 bis 6C-Atome, wie z.B. Ethylen-, Tri-, 10 Tetra- oder Hexamethylenglykol und die aromatische Dicarbonsäure, Terephthal- und/oder Isophthalsäure.

[0047] Besonders geeignete Polyester sind PET, PBT, PEN, PTT und entsprechende Copolymere, wobei PET und seine Copolymeren speziell bevorzugt sind. Besondere Bedeutung erlangt das Verfahren ausserdem bei PET-Recyclaten, die beispielsweise aus Flaschensammlungen wie z.B. aus Sammlungen der Getränkeindustrie gewonnen werden. Diese Materialien bestehen vorzugsweise aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und/oder Isophthalsäure 15 in Kombination mit Ethylenglykol und/oder 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan.

[0048] Als Polyester-Blends sind besonders solche mit Polycarbonat zu nennen.

[0049] Unter Polycarbonat (PC) ist sowohl Neu-Polycarbonat wie auch Polycarbonat-Recyclat zu verstehen. PC wird beispielsweise aus Bisphenol A und Phosgen bzw. einem Phosgen-Analogen wie Trichloromethylchloroformat, Triphosgen oder Diphenylcarbonat durch Kondensation im letzten Falle in der Regel unter Zugabe eines geeigneten Umesterungskatalysators wie z.B. eines Borhydrids, eines Amins wie 2-Methylimidazol oder eines quaternären Ammoniumsalzes erhalten; neben Bisphenol A können zusätzlich auch noch andere Bisphenol-Komponenten verwendet werden, auch können im Benzolkern halogenierte Monomere eingesetzt werden. Als besonders geeignete Bisphenol-Komponenten sind zu erwähnen: 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan, Bis(2-hydroxyphenyl)-methan, Bis(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis(4-hydroxy-5-propylphenyl)-methan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-ethan, Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexylmethan, 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)-1-phenylpropan, 2,2-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3',5'-dibromo-4'-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3',5'-dichloro-4'-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-cyclododecan, 1,1-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-cyclododecan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclopentan sowie die weiter oben angegebenen Bisphenole. Weiterhin können die 30 Polycarbonate auch durch geeignete Mengen von mehr als difunktionellen Monomeren verzweigt vorliegen (Beispiele wie weiter oben für die Polyester angegeben).

[0050] Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Polyester-Copolymere oder Blends werden in üblicher Art und Weise aus den Ausgangspolymeren hergestellt. Bevorzugt sind als Polyester-Komponente PET, PBT und als PC-Komponente ein PC auf Bisphenol-A-Basis. Das Verhältnis Polyester zu PC ist bevorzugt 95:5 bis 5:95, wobei ein 35 Verhältnis, bei dem eine Komponente mindestens 75% ausmacht, besonders bevorzugt ist.

[0051] Besondere Bedeutung erlangt die Erfindung bei Polyester-Recyclaten, wie sie bei Produktionsabfällen, Wertstoffsammlungen oder durch sogenannte Rücknahmeverpflichtungen z.B. bei der Automobilindustrie oder im Elektrobereich gewonnen werden. Die Polykondensat-Recyclate sind dabei in vielfältiger Weise thermisch und/oder hydrolytisch geschädigt. Ausserdem können diese Recyclate auch in untergeordneten Mengen Beimischungen von 40 Kunststoffen anderer Struktur wie beispielsweise Polyolefine, Polyurethane, ABS oder PVC enthalten. Ausserdem können diese Recyclate auch Beimischungen durch übliche Verunreinigungen wie z.B. Reste von Farbstoffen, Klebstoffen, Kontaktmedien oder Lacken, Metallspuren, Wasserspuren, Spuren von Betriebsmitteln oder anorganische Salze aufweisen.

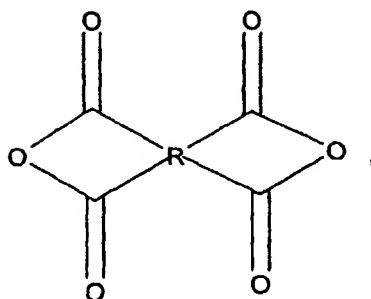
[0052] Bei dem eingesetzten Polyanhydrid a) handelt es sich um ein Polyanhydrid, welches 2-8 Anhydridfunktionen aufweist, wobei neben den Anhydridfunktionen noch freie Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureester vorhanden sein können.

[0053] Bevorzugt werden Tetracarbonsäuredianhydride eingesetzt.

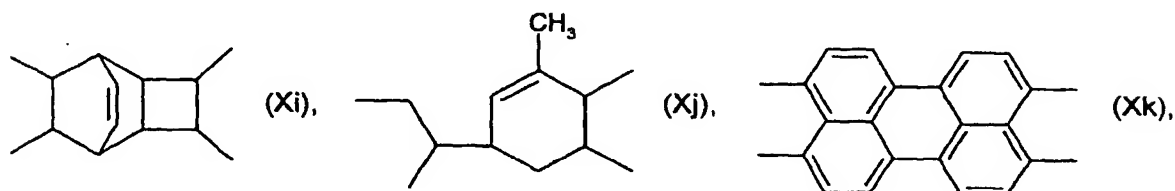
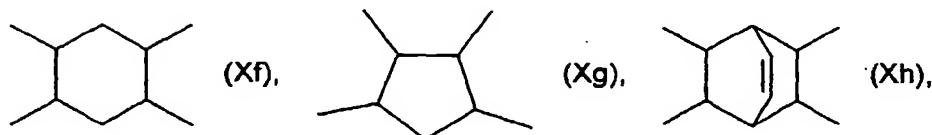
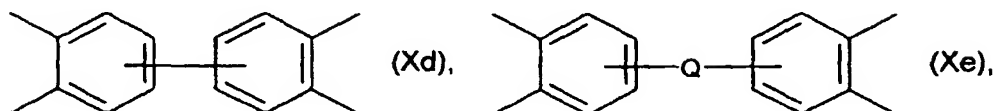
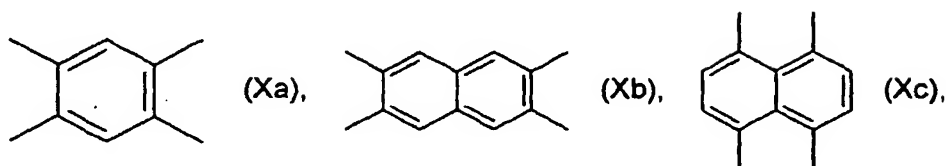
[0054] Im Rahmen der Erfindung verwendbare Tetracarbonsäuredianhydride sind solche der Formel

50

55



worin R C₄-C₂₀-Alkantantrayl oder einen Rest der Formeln (Xa)-(Xj) darstellt



worin Q für -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -S-, -O-, -SO₂-, -NHCO-, -CO- oder >P(O)(C₁-C₂₀-Alkyl) steht und worin die aromatischen Ringe in den Formeln und (Va)-(Ve) unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C₁-C₆-Alkylgruppen, C₁-C₆-Alkoxygruppen oder Halogenatome substituiert sind.

[0055] Bedeutet R einen Alkantantraylrest, so kann das Tetracarbonsäuredianhydrid beispielsweise Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid sein.

[0056] Bevorzugt sind Tetracarbonsäuredianhydride, welche aromatische Ringe enthalten.

[0057] Besonders bevorzugt sind Pyromellitsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und Oxy-diphthalsäuredianhydrid.

[0058] Gegebenenfalls kann auch ein Gemisch von Tetracarbonsäuredianhydriden unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden.

[0059] Einzelne besonders bevorzugte Tetracarbonsäuredianhydride sind: Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid.

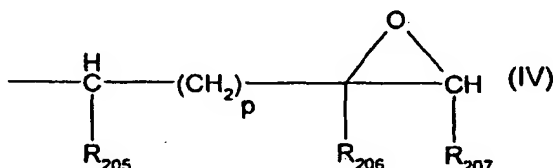
anhydrid, Diphenylsulfon-tetracarbonsäuredianhydrid, 5-(2,5-Dioxotetrahydro-3-furanyl)-3-methyl-3-cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredianhydrid, Bis-(3,4-dicarbonsäurephenyl)-ether-dianhydrid, Bis-(3,4-Dicarbonsäurephenyl)-thioether-dianhydrid, Bisphenol-A-bisether-dianhydrid, 2,2-Bis-(3,4-Dicarbonsäurephenyl)-hexafluorpropan-dianhydrid, 2,3,6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid, Bis-(3,4-dicarbonsäurephenyl)-sulfon-dianhydrid, 1,2,5,6-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure-dianhydrid, Hydrochinonbisether-dianhydrid, 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid, 1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarbonsäure-dianhydrid, 3,4-Dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalin-bernsteinsäure-dianhydrid, Bicyclo(2,2)oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäure-dianhydrid, Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid, 2,2-bis(3,4-Dicarboxyphenyl)propan-dianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure-dianhydrid, 4,4'-Oxydiphthalsäure-dianhydrid (ODPA), Ethylendiamin-tetracarbonsäure-dianhydrid (DDTAH), oder Kombinationen dieser Dianhydride.

[0060] Bei der polyfunktionellen Verbindung b) handelt es sich um eine polyfunktionelle Hydroxylverbindung (Polyol), eine polyfunktionelle Epoxyverbindung, eine polyfunktionelle Aminverbindung (Polyamin), eine polyfunktionelle Aziridinverbindung (Polyaziridin), polyfunktionelle Isocyanatverbindung (Polyisocyanat), eine polyfunktionelle Oxazolinverbindung (Polyoxazolin), einen polyfunktionellen Thioalkohol oder Kombinationen dieser Verbindungen.

[0061] Bevorzugt setzt man ein Polyol aus Phenolen und/oder Alkoholen mit 3-10 freien Hydroxylgruppen, ein Polythiol aus Thiophenolen und/oder Thioalkoholen mit 3-10 freien Thiolgruppen, ein aromatisches und/oder aliphatisches Polyamin mit 3-10 freien Aminogruppen, ein Polyoxazolin, ein Polyaziridin oder eine Epoxyverbindungen mit mindestens zwei Epoxygruppen ein.

[0062] Polyfunktionelle, insbesondere difunktionelle, Verbindungen aus der Klasse der Epoxide im Sinne dieser Erfindung können eine aliphatische, aromatische, cycloaliphatische, araliphatische oder heterocyclische Struktur haben; sie enthalten Epoxidgruppen als Seitengruppen oder diese Gruppen bilden einen Teil eines alicyclischen oder heterocyclischen Ringsystems. Die Epoxidgruppen sind vorzugsweise als Glycidylgruppen über Ether- oder Esterbindungen mit dem Restmolekül verbunden, oder es handelt sich um N-Glycidyl-derivate von heterocyclischen Aminen, Amiden oder Imiden. Epoxide dieser Typen sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich.

[0063] Die Epoxide enthalten beispielsweise zwei Epoxidreste, beispielsweise solche der Formel IV



wobei diese Reste direkt an Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome gebunden sind, worin, wenn R_{205} und R_{207} Wasserstoff bedeuten, R_{206} Wasserstoff oder Methyl und $p=0$ ist; oder, wenn R_5 und R_7 zusammen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bedeuten, R_6 Wasserstoff und $p=0$ oder 1 ist.

[0064] Beispielhaft für Epoxide sind zu erwähnen:

1. Diglycidyl- und Di-(β -methylglycidyl)-ester erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. Glycerindichlorhydrin bzw. (β -Methyl-epichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindungen mit zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Dicarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für diese Dicarbonsäuren sind Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Dicarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Dicarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure oder Isophthalsäure.

2. Diglycidyl- oder Di-(β -methylglycidyl)-ether erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und einem geeignet substituierten Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschliessender Alkalibehandlung.

Ether dieses Typs leiten sich beispielsweise ab von acyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol, oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Sie leiten sich aber auch beispielsweise ab von cycloaliphatischen Alkoholen wie 1,3- oder 1,4-Dihydroxycyclohexan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan oder 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohex-3-en oder sie besitzen aromatische Kerne wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Die Epoxide können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin, Brenzkatechin oder Hydrochinon; oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen wie beispielsweise auf 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 9,9'-Bis(4-hydroxyphenyl)-fluoren, oder auf unter sauren Bedingungen erhaltene Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd wie Phenol-Novolake.

3. Di-(N-glycidyl)-Verbindungen sind beispielsweise erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die zwei Aminowasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, Toluidin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Di-(N-glycidyl)-Verbindungen zählen aber auch N,N'-Diglycidyl-derivate von Cycloalkylharnstoffen, wie Ethylharnstoff oder 1,3-Propylharnstoff, und N,N'-Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

4. Di-(S-glycidyl)-Verbindungen, wie Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether ableiten.

5. Epoxide mit einem Rest der Formel IV, worin R_{205} und R_{207} zusammen $-CH_2-CH_2-$ bedeuten und n 0 ist, beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether oder 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ethan; Epoxide mit einem Rest der Formel IV, worin R_5 und R_7 zusammen $-CH_2-CH_2-$ sind und n 1 bedeutet, beispielsweise 3,4-Epoxy-6-methyl-cyclohexancarbonsäure-(3',4'-epoxy-6'-methyl-cyclohexyl)-methylester.

[0065] Die vorstehend genannten difunktionellen Epoxide können, beispielsweise bedingt durch das Herstellungsverfahren, geringe Mengen mono- oder trifunktioneller Anteile enthalten.

[0066] Vorwiegend werden Diglycidylverbindungen mit aromatischen Strukturen eingesetzt.

[0067] Gegebenenfalls kann auch ein Gemisch von Epoxiden unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden.

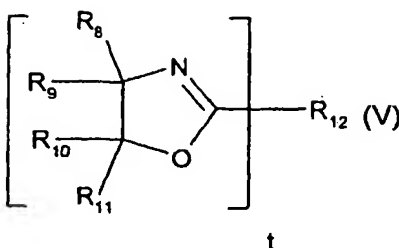
[0068] Andererseits können drei- und mehrfunktionelle Epoxide ergänzend zugegeben werden, um gegebenenfalls Verzweigungen zu erhalten. Solche Epoxide sind beispielsweise a) flüssige Bisphenol-A-diglycidylether wie Araldit[®]GY 240, Araldit[®]GY 250, Araldit[®]GY 260, Araldit[®]GY 266, Araldit[®]GY 2600, Araldit[®]MY 790; b) feste Bisphenol-A-diglycidylether wie Araldit[®]GT 6071, Araldit[®]GT 7071, Araldit[®]GT 7072, Araldit[®]GT 6063, Araldit[®]GT 7203, Araldit[®]GT 6064, Araldit[®]GT 7304, Araldit[®]GT 7004, Araldit[®]GT 6084, Araldit[®]GT 1999, Araldit[®]GT 7077, Araldit[®]GT 6097, Araldit[®]GT 7097, Araldit[®]GT 7008, Araldit[®]GT 6099, Araldit[®]GT 6608, Araldit[®]GT 6609, Araldit[®]GT 6610; c) flüssige Bisphenol-F-diglycidylether wie Araldit[®]GY 281, Araldit[®]GY 282, Araldit[®]PY 302, Araldit[®]PY 306; d) feste Polyglycidylether von Tetraphenylethan wie CG Epoxy Resin[®]0163; e) feste und flüssige Polyglycidylether von Phenolformaldehyd Novolak wie EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307; f) feste und flüssige Polyglycidylether von o-Cresolformaldehyd Novolak wie ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299; g) flüssige Glycidylether von Alkoholen wie Shell[®] Glycidylether 162, Araldit[®]DY 0390, Araldit[®]DY 0391; h) flüssige Glycidylester von Carbonsäuren wie Shell[®]Cardura E Terephthalsäureester, Trimellitsäureester, Araldit[®]PY 284 oder Gemische von aromatischen Glycidylestern wie z.B. Araldit[®]PT 910; i) feste heterocyclische Epoxidharze (Triglycidylisocyanurat) wie Araldit[®]PT 810; j) flüssige cycloaliphatische Epoxidharze wie Araldit[®]CY 179; k) flüssige N,N,O-Triglycidylether von p-Aminophenol wie Araldit[®]MY 0510; l) Tetraglycidyl-4-4'-methylenbenzamin oder N,N,N',N'-Tetraglycidyl-diaminophenylmethan wie Araldit[®]MY 720, Araldit[®]MY 721.

[0069] Besonders bevorzugt sind als difunktionelle Epoxide Diglycidylether auf der Basis von Bisphenolen, wie beispielsweise von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon (Bisphenol S), Mischungen von Bis-(ortho/para-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F) oder Araldit[®] MT 0163.

[0070] Ganz besonders bevorzugt sind feste Epoxide vom Bisphenol-A-diglycidylether-Typ, z.B.: Araldit[®] GT 6071, GT 7071, GT 7072, GT 6097 und GT 6099 oder flüssige Epoxide vom Bisphenol-F-Typ wie Araldit[®] GY 281 oder PY 306.

[0071] Bezogen auf 100 Teile Polykondensat werden bevorzugt 0,01-5 Teile, besonders bevorzugt 0,02 bis 2 Teile, insbesondere 0,05 bis 1 Teil, eines Diepoxids eingesetzt.

[0072] Polyfunktionelle, insbesondere trifunktionelle Verbindungen aus der Klasse der Oxazoline im Sinne dieser Erfindung sind bekannt und beispielsweise in EP-A-0583807 beschrieben und bedeuten beispielsweise Verbindungen der Formel V



worin R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_4 - C_{15} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl; C_1 - C_{20} -Alkoxy oder C_2 - C_{20} -Carboxyalkyl bedeutet,

wenn $t = 3$ ist,

R_{12} einen dreiwertigen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, der mit Sauerstoff, Schwefel oder $N-R_{13}$ unterbrochen sein kann, oder R_{12} ferner ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Benzotriyl bedeutet,

wenn $t = 2$ ist,

R_{12} einen zweiwertigen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, der mit Sauerstoff, Schwefel oder $N-R_{13}$ unterbrochen sein kann, oder R_{12} ferner ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenylen bedeutet, R_{13} C_1 - C_8 -Alkyl darstellt, und t 2 oder 3 bedeutet.

[0073] Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Besonders bevorzugt ist Chlor.

[0074] Alkyl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} ist C_1 - C_{12} -Alkyl, insbesondere C_1 - C_8 -Alkyl, z.B. C_1 - C_4 -Alkyl.

[0075] C_4 - C_{15} -Cycloalkyl, insbesondere C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, bedeutet beispielsweise Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl. Bevorzugt ist C_5 - C_8 -Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl.

[0076] Durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

[0077] Alkoxy mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy. Eine bevorzugte Bedeutung von R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} ist Alkoxy mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, z.B. 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0078] Carboxyalkyl mit 2 bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Carboxymethyl, Carboxyethyl, Carboxypropyl, Carboxybutyl, Carboxypentyl, Carboxyhexyl, Carboxyheptyl, Carboxyoctyl, Carboxynonyl, Carboxydecyl, Carboxyundecyl, Carboxydodecyl, 2-Carboxy-1-propyl, 2-Carboxy-1-butyl oder 2-Carboxy-1-pentyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} ist C_2 - C_{12} -Carboxyalkyl, insbesondere C_2 - C_8 -Carboxyalkyl, z. B. C_2 - C_4 -Carboxyalkyl.

[0079] Ein dreiwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der mit Sauerstoff, Schwefel oder $N-R_{13}$ unterbrochen sein kann, bedeutet, dass die drei Bindungsstellen am gleichen oder an verschiedenen Atomen sein können. Beispiele dafür sind Methantriyl, 1,1,1-Ethantriyl, 1,1,1-Propantriyl, 1,1,1-Butantriyl, 1,1,1-Pentantriyl, 1,1,1-Hexantriyl, 1,1,1-Heptantriyl, 1,1,1-Octantriyl, 1,1,1-Nonantriyl, 1,1,1-Decantriyl, 1,1,1-Undecantriyl, 1,1,1-Dodecantriyl, 1,2,3-Propantriyl, 1,2,3-Butantriyl, 1,2,3-Pentantriyl, 1,2,3-Hexantriyl, 1,1,3-Cyclopentantriyl, 1,3,5-Cyclohexantriyl, 3-Oxo-1,1,5-pentantriyl, 3-Thio-1,1,5-pentantriyl oder 3-Methylamino-1,1,5-pentantriyl.

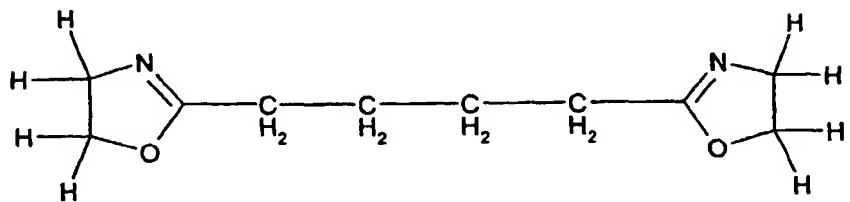
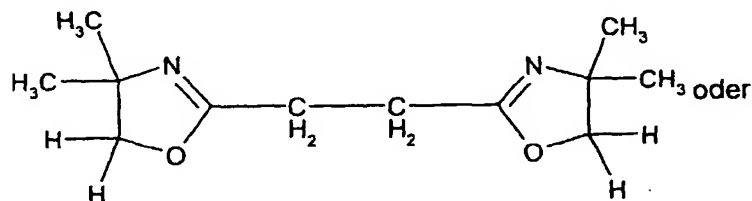
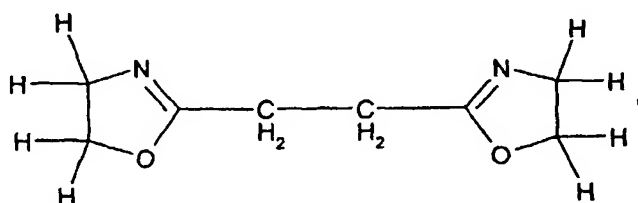
[0080] Ein zweiwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der mit Sauerstoff, Schwefel oder N—R₁₃ unterbrochen sein kann, bedeutet, dass die zwei Bindungsstellen am gleichen oder an verschiedenen Atomen sein können. Beispiele dafür sind Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen oder Dodecylen.

5 **[0081]** Unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzotriyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise 1,2,4-Benzotriyl, 1,3,5-Benzotriyl, 3-Methyl-1,2,4-benzotriyl oder 2-Methyl-1,3,5-Benzotriyl. Besonders bevorzugt ist 1,2,4-Benzotriyl und 1,3,5-Benzotriyl.

[0082] Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel V, worin R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, und R₁₂ 1,2,4-Benzotriyl oder 1,3,5-Benzotriyl darstellt.

10 **[0083]** Von speziellem Interesse sind Verbindungen der Formel V wie beispielsweise 2,2',2''-(1,3,5-benzotriyl)-tris-2-oxazolin; 2,2',2''-(1,2,4-benzotriyl)-tris-4,4-dimethyl-2-oxazolin; 2,2',2''-(1,3,5-benzotriyl)-tris-4,4-dimethyl-2-oxazolin; 2,2',2''-(1,2,4-benzotriyl)-tris-5-methyl-2-oxazolin; oder 2,2',2''-(1,3,5-benzotriyl)-tris-5-methyl-2-oxazolin.

[0084] Bevorzugte difunktionelle Verbindungen aus der Klasse der Bisoxazoline im Sinne dieser Erfindung sind von T. Loontjens et al., Makromol. Chem., Macromol. Symp. 75, 211-216 (1993) beschrieben und bedeuten beispielsweise
15 Verbindungen der Formel



[0085] Polyfunktionelle, insbesondere difunktionelle Verbindungen aus der Klasse der Isocyanate im Sinne dieser Erfindung sind bekannt und bedeuten beispielsweise Verbindungen der Formel VII



50 worin R₂₃ C₁-C₂₀-Alkylen bzw. Polymethylen, Arylen, Aralkylen oder Cycloalkylen bedeutet. Bevorzugte Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Eikosan-1,20-diisocyanat, 4-Butylhexamethyldiisocyanat, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat, OCN(CH₂)₂O(CH₂)₂NCO, Toluol-
55 2,4-diisocyanat, p-Phenyldiisocyanat, Xylyldiisocyanate, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyldiisocyanat, Naphthalindiisocyanate, Sulfonyldiisocyanate, 3,3'-, 4,4'- und 3,4'-Diisocyanate von Diphenylmethan, 2,2-Diphenylpropan und Diphenylether, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenyl und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

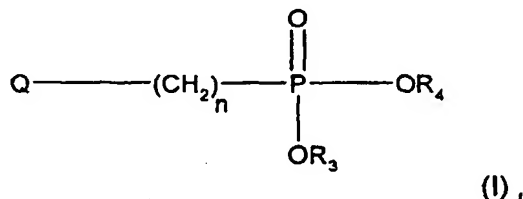
[0086] Die aufgeführten Diisocyanate sind im Handel erhältlich oder können aus handelsüblichen Aminen hergestellt werden.

[0087] Es können jedoch auch Diisocyanatgeneratoren eingesetzt werden, wie polymere Urethane, Urettdi-
mere und höhere Oligomere, Cyanuratpolymere, Urethane und polymere Urethane von Cyanuratpolymeren und ther-
misch dissoziierbare Addukte Schiff'scher Basen.

[0088] Polyfunktionelle Verbindungen aus der Klasse der Alkohole im Sinne dieser Erfindung sind bekannt und
bedeuten beispielsweise Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Bistrimethylolpropan, Bistrimethylolethan, Tris-
methylolpropan, Sorbit, Maltit, Isomaltit, Lactit, Lycasin, Mannit, Lactose, Leucrose, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Pala-
tinit, Tetramethylolcyclohexanol, Tetramethylolcyclopentanol, Tetramethylolcyclopyranol, Glycerin, Diglycerin,
Polyglycerin oder 1-0- α -D-Glycopyranosyl-D-mannit-dihydrat, 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethane, 4,6-Dimethyl-2,4,6-
tris(4-hydroxyphenyl)heptane, 2,2-Bis(4-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)propan, 1,3,5-Trihydroxybenzol, 1,2,3-Trihydro-
xybenzol, 1,4-Bis(4-hydroxyphenyl)phenyl-benzol, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzoesäure, 2,3,4-
Trihydroxybenzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2',4',6'-Trihydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)propiophenon, Penta-
hydroxyflavon, 3,4,5-Trihydroxypyrimidin, 3,4,5-Trihydroxyphenylmethylamin, Tetrahydroxy-1,4-chinonhydrat,
2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon oder 1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon. Bevorzugt sind Pentaerythrit, Dipentaery-
thrit und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat.

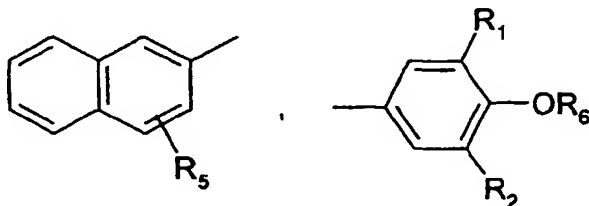
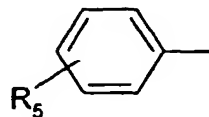
[0089] Bevorzugt setzt man als Polyol Glycerin oder Pentaerythrit, als Epoxyverbindung Aminophenoltriglycidyle-
ther, Trimellitisäuretriglycidylester oder Araldit MT 0163, als Oxazolin 2,2'-Bis(4H-3,1-benzoxazin-4-on), als Polyamin 2-
Amino-malonamin, 1,2,3-Triamino-propan, Triaminobenzol, Triaminotoluol, Triaminoanisol, Triaminonaphthalin, Triami-
nopyridin, Triaminopyrimidin, Tetraaminopyrimidin, Tetraaminobenzol, Tetraamino-diphenyl, Tetraamino-diphenylsulfon,
Hexaaminodiphenyl, Triamincyclopropan, als Polyaziridin Tris-[1-(2-Methyl)-aziridinyl]-phosphinoxid und als Polythiol
1,2,3-Trimerkapto-propan, Trimerkapto-benzol oder Trimerkapto-anilin ein.

[0090] Bevorzugt sind Phosphonate der Formel I



worin

R_3 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet,
 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder
 M^{r+} / r darstellt,
 M^{r+} ein r-wertiges Metallkation oder das Ammoniumion ist,
n 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und
r 1, 2, 3 oder 4 darstellt;
Q Wasserstoff, -X-C(O)- OR_7 , oder einen Rest



bedeutet,

R₁ iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl darstellt,

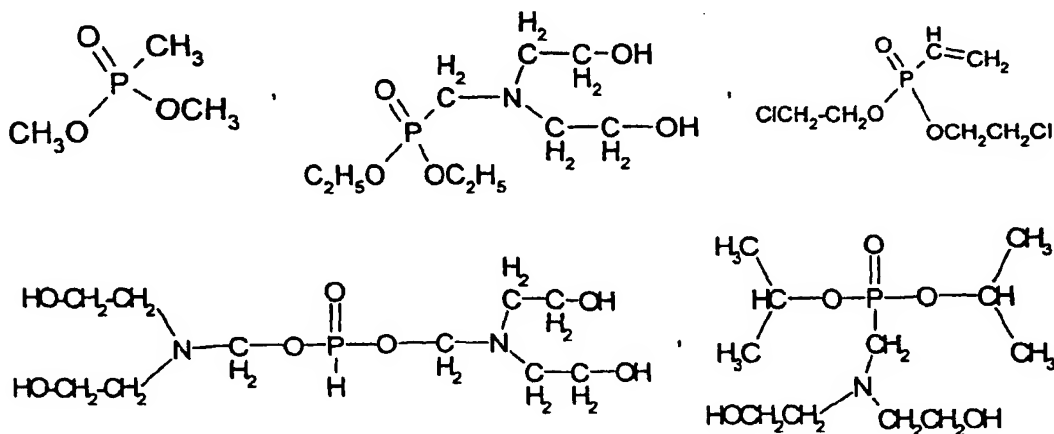
R₅, H, C₁-C₁₈-Alkyl, OH, Halogen oder C₃-C₇-Cycloalkyl ist;

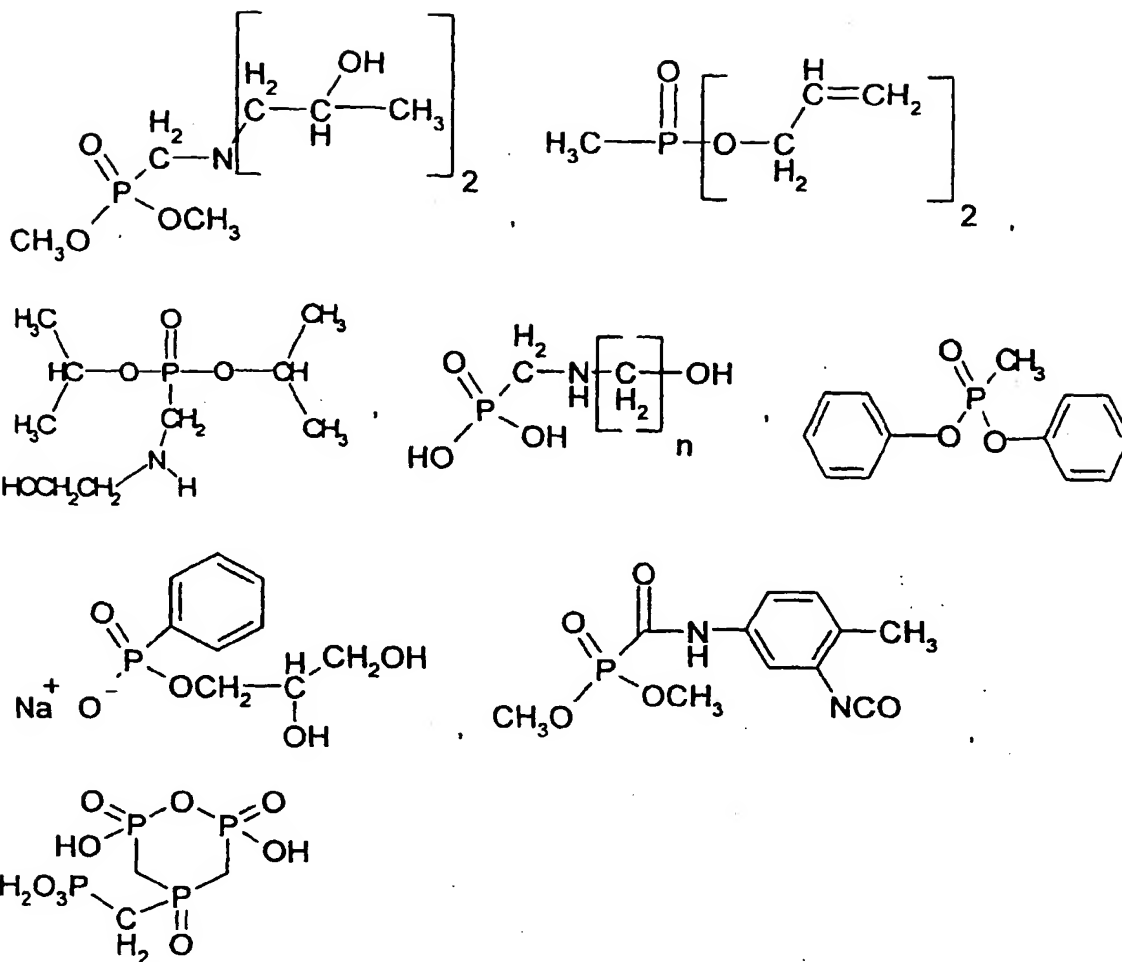
R₆ H, Methyl, Trimethylsilyl, Benzyl, Phenyl, Sulfonyl oder C₁-C₁₈-Alkyl ist;

R₇ H, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₃-C₇-Cycloalkyl ist; und

X Phenylen, mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Phenylen oder Cyclohexylen bedeutet.

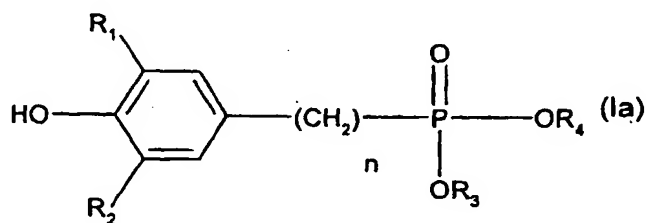
[0091] Weitere geeignete Phosphonate sind nachstehend aufgeführt.





[0092] Bevorzugt sind sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester wie sie beispielsweise aus US-A-4778840 bekannt sind.

[0093] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia



worin

55 R_1 H, iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet, R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl, R_3 C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder M^{r+} / r darstellt,

M^{r+} ein r-wertiges Metallkation ist,
 n 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und
 r 1, 2, 3 oder 4 darstellt.

5 [0094] Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

[0095] Bedeuten Substituenten Alkyl mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, so kommen hierfür die Reste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Octyl, Stearyl sowie entsprechende verzweigte Isomere in Frage, bevorzugt sind C_2 - C_4 -Alkyl und iso-Octyl.

10 [0096] Durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 1-Methylnaphthyl, 2-Methylnaphthyl, 4-Methylnaphthyl, 1,6-Dimethylnaphthyl oder 4-tert-Butylnaphthyl.

15 [0097] Durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder tert-Butylcyclohexyl.

[0098] Ein ein-, zwei-, drei- oder vier-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Schwermetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , oder Ti^{++++} . Speziell bevorzugt ist Ca^{++} .

20 Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, welche mindestens eine tert-Butylgruppe als Rest R_1 oder R_2 aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen worin R_1 und R_2 gleichzeitig tert-Butyl bedeutet.

[0099] Bevorzugt bedeutet n 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1.

[0100] Ganz besonders bevorzugte sterisch gehinderte Aryl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester sind die Verbindungen der Formel II, III, IV, V und VI

25

30

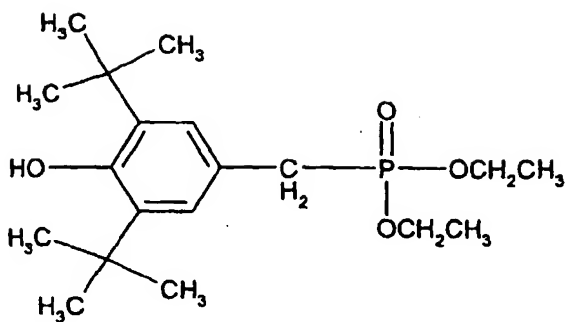
35

40

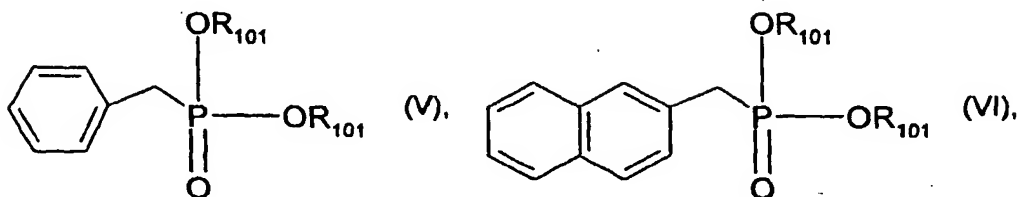
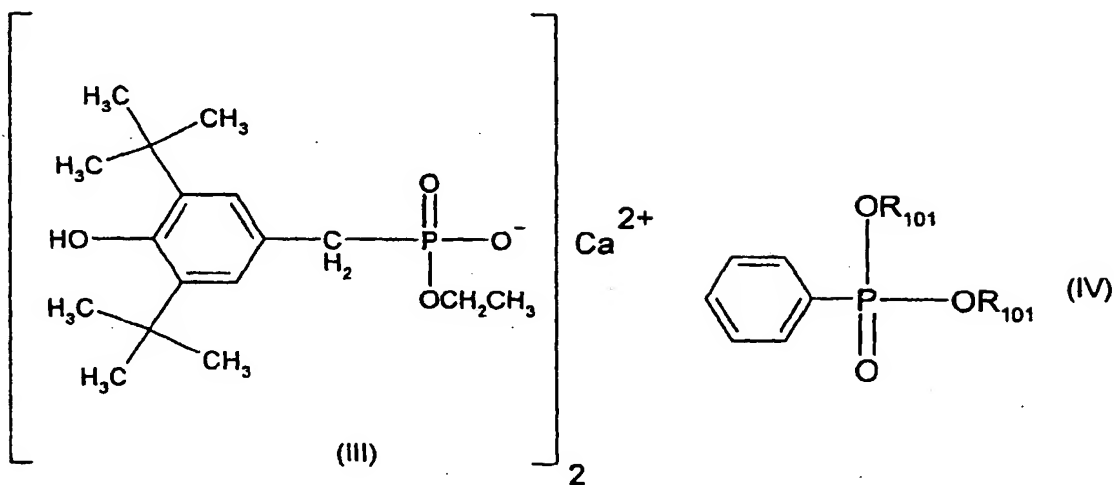
45

50

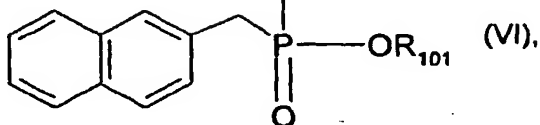
55



(II)



(V),



(VI),

worin die R_{101} unabhängig voneinander Wasserstoff, Ethyl, Phenyl oder M^{r+} / r bedeuten. Bedeutungen für M^{r+} / r sind bereits vorstehend angegeben.

[0101] Die Verbindungen II, III, IV, V und VI sind teilweise im Handel erhältlich oder nach Standardverfahren herstellbar.

[0102] Die Durchführung des Verfahrens kann in jeglichen beheizbaren und mit einer Rührvorrichtung ausgestatteten Gefäßen erfolgen. Vorzugsweise wird in geschlossenen Apparaten unter Ausschluss von Luftsauerstoff, z.B. unter einer Inertgasatmosphäre (N_2) oder unter Vakuum, in einem Knetzer, Mischer oder Rührkessel erhitzt. Es ist aber ebenso möglich, das Verfahren in einem Extruder und auch in Anwesenheit von Luft durchzuführen.

[0103] Das zu erhitzende Polykondensat und die Mischung von Dianhydrid, polyfunktioneller Verbindung b) und Phosphonsäureester bzw. -halbester werden üblicherweise am Anfang der Erhitzung in den Apparat eingefüllt, eine nachträgliche Dosierung der Mischung zu dem Polykondensat ist jedoch auch möglich, wobei die Mischung als solches aber auch die Einzelkomponenten in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden können. Die Komponenten können für die Zugabe unabhängig voneinander als Flüssigkeit, Pulver, Granulat oder in kompakter Form oder auch auf einem Trägermaterial, wie Kieselgel oder zusammen mit einem Polymerpulver oder Wachs wie z.B. einem Polyethylenwachs, vorliegen.

[0104] Bevorzugt werden pro 100 Teile Polykondensat 0,01 bis 5 Teile Phosphonat eingesetzt.

[0105] Bevorzugt setzt man pro 100 Teile Polykondensat 0,01 bis 2,5 Teile polyfunktionelle Verbindung b) und 0,02 bis 15 Teile Polyanhydrid a) ein.

[0106] Bevorzugt beträgt das Verhältnis n-funktionelle Verbindung b) zu m-funktionellem Polyanhydrid a) zwischen $2m/n$ und $m/(4n)$.

[0107] Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, dass die maximale Massentemperatur der Schmelze von 180° bis 320° C beträgt.

[0108] Die Erhitzung oberhalb des Schmelz- bzw. Glaspunktes wird im allgemeinen bis zu einer homogenen Verteilung der Mischung unter Rühren durchgeführt. Die Temperatur richtet sich dabei nach dem verwendeten Polykondensat. Bei kristallinen Polyestern arbeitet man vorzugsweise im Bereich zwischen Schmelztemperatur und einer Temperatur etwa 50°C oberhalb der Schmelztemperatur. Bei amorphen Polyestern erfolgt das Verfahren etwa im Bereich zwischen 50°C und 150°C oberhalb der jeweiligen Glasübergangstemperatur.

[0109] Bevorzugt ist das Verarbeitungsgerät ein Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder, Planetenwalzenextruder, Ringextruder oder Kokneter mit mindestens einer Entgasungszone, an welche ein Unterdruck angelegt ist.

[0110] Bevorzugt ist ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Unterdruck von weniger als 250 mbar, besonders bevorzugt von weniger als 100 mbar und ganz besonders bevorzugt von weniger als 50 mbar an die Entgasungszone angelegt wird.

[0111] Ebenfalls bevorzugt ist ein Verfahren welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verarbeitungsgerät ein dichtkämmernder ineinandergreifender Doppelschneckenextruder oder Ringextruder mit gleichsinnig drehenden Schnecken und mit einer Einzugszone, einer Aufschmelzzone, mindestens einer Entgasungszone und einer Austragszone ist, wobei die Entgasungszone von der Aufschmelzzone oder von einer weiteren Entgasungszone durch einen Schmelzpfropf getrennt ist.

Diese Trennung durch einen Schmelzpfropf kann beispielsweise durch eine Kombination von einem Knet- und einem rückfördernden Schneckenelement bewirkt werden.

[0112] Bevorzugt weist das Verarbeitungsgerät 1-4 Entgasungszonen auf, besonders bevorzugt 1-3.

[0113] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Additivmischung, enthaltend a) mindestens ein polyfunktionelles Anhydrid (Polyanhydrid); b) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung, deren funktionelle Gruppen mit den Anhydridgruppen der Komponente a) reagieren können; und c) mindestens ein Phosphonat zur Erhöhung des Molekulargewichtes und zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten während der Verarbeitung in der Schmelze.

[0114] Besonders bevorzugt enthält die Mischung 0,05%-0,5% Pentaerythrit, 0,1-3% Pyromellitsäuredianhydrid und 0,03-1% einer Verbindung der Formel II, III, IV, V oder VI.

[0115] Ganz besonders bevorzugt enthält die Mischung 0,09%-0,2% Pentaerythrit, 0,18-1,2% Pyromellitsäuredianhydrid und 0,05-0,5% einer Verbindung der Formel II, III, IV, V oder VI.

[0116] Weitere Gegenstände der Erfindung sind Polykondensate, herstellbar nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren unter Zusatz von Treibmittel, sowie geschäumte Produkte, herstellbar aus dem modifiziertem Polykondensat und Artikel, hergestellt durch Extrusionsblasformen eines modifizierten Polykondensates.

[0117] Das gegenständliche Verfahren führt überraschend zu Polykondensaten, die sich besonders zum Extrusionsblasformen eignen. Es bedarf keines zusätzlichen Verarbeitungsschritts oder zusätzlicher Additive, sondern es reicht aus, wenn die erfindungsgemässe Additivmischung im Polykondensat enthalten ist.

[0118] Neben der erfindungsgemässen Additivmischung können noch weitere Zusätze im Polykondensat vorhanden sein. Beispiele hierfür sind nachstehend aufgeführt.

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-

butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyl-ether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.12. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.13. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat,

N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard®XL-1 der Firma Uniroyal).

1.17. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.18. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethyldiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl)-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl; 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)-phenyl]-benzotriazol.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyl-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethen, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin, Diester der 4-Methoxymethylen-malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-piperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]-siloxan, Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid- α -olefin-copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-pro-

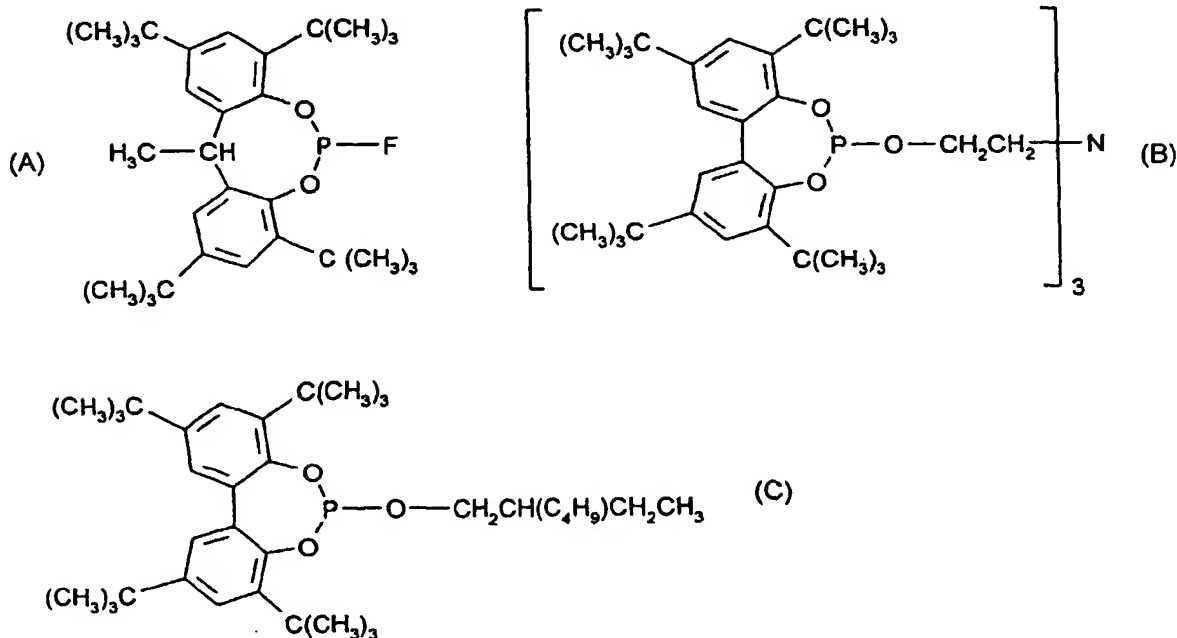
poxypheyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

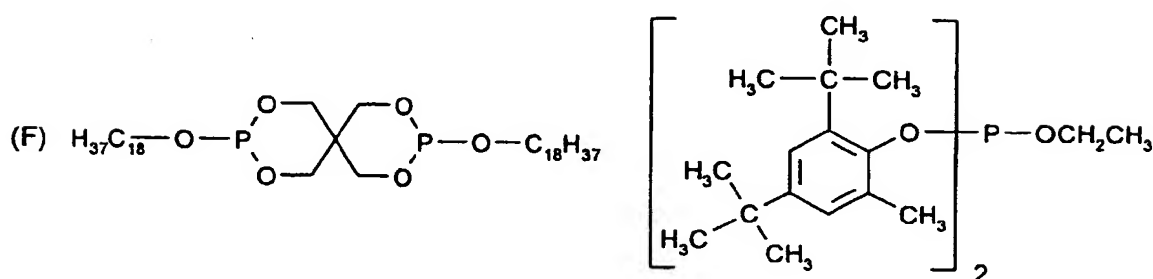
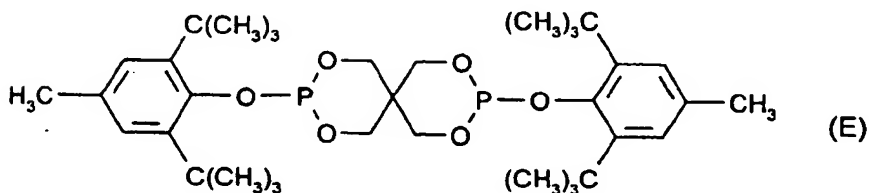
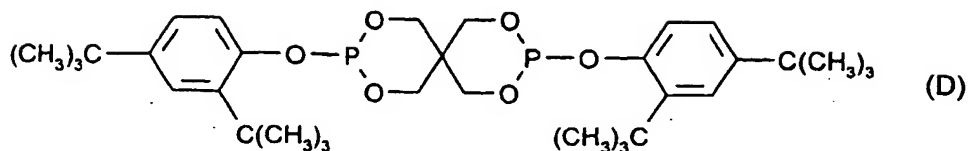
3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrilo[triethyl-tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit], 2-Ethylhexyl-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit.

Besonders bevorzugt werden die folgenden Phosphite verwendet:

Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit (Irgafos® 168, Ciba-Geigy), Tris(nonylphenyl)-phosphit,





35 5. Hydroxylamine wie z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

40 6. Nitron wie z.B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitron abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

45 7. Thiosynergisten wie z.B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäure-di-stearylester.

50 8. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis(β -dodecylmercapto)-propionat.

9. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

55 10. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.

11. Nukleierungsmittel, wie z.B. anorganische Stoffe wie z.B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenyllessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z.B. ionische Copolymerisate ("Ionomere").

12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

13. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

14. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z.B. in U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312, U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 oder EP-A-0591102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxy-ethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl)-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)-benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

15. Carbodiimide

Poly[nitrilomethanetetraylnitrilo(2,4,6-tris(1-methylethyl)-1,3-phenylene)],
Poly[nitrilomethanetetraylnitrilo(2,4,6-trisopropyl-m-phenylene)],
polymer with methanediiimine and 1,1'-methylenbis[4-isocyanatobenzene],
Poly(1,3,5-trisopropylbenzene-2,4-carbodiimide),
1,3-Diphenylcarbodiimide,
Bis(3-methylphenyl)carbodiimide,
Carbodiimide, di-2-pyridyl,
Bis(cyclohexyl)carbodiimide,
Dibutylcarbodiimide,
N,N'-Diisobutylcarbodiimide.

- [0119] In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man zusätzlich ein Carbodiimid zu.
[0120] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung

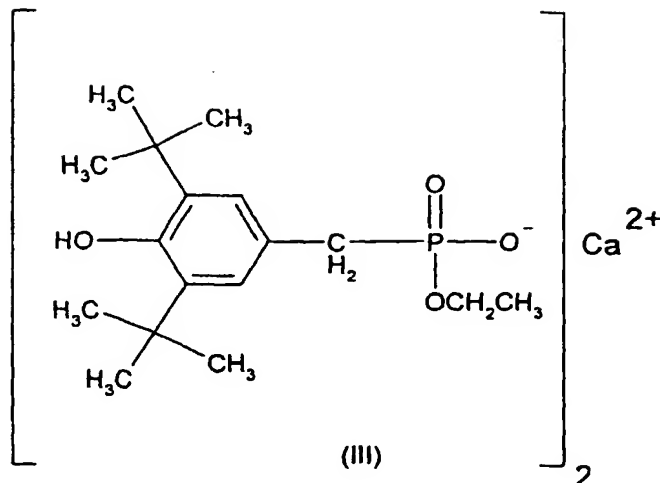
Verarbeitung:

- [0121] Die in Tabelle 1 angegebenen Mischungen werden hergestellt, verarbeitet und analysiert:

Tabelle 1

Vergleichsbeispiele und Beispiel 1 (Gewichtsteile)				
	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 1 erfindungsgemäß
Polyclear RT43 (Hoechst Trevira)	100	100	100	100
Pentaerythrit	0	0,1	0,1	0,1
PMDA	0	0	0,5	0,5
Phosphonat 1	0	0,25	0	0,25

Phosphonat 1: Ca-salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester



20

[0122] Das Ausgangsmaterial wird mindestens 8 h bei 80 °C im Vakuum vorgetrocknet. Es werden je ca. 1 kg Mischung durch physikalisches Mischen im Rotationsmischer hergestellt. Die Mischungen werden mit einem dichtkäm-

25 eine Lochdüse in ein Wasserbad Strang-granuliert.

T-Programm: 210° C (Einzug bis 260 °C (Düse)

Vakuum: 3 mbar an der Entgasungszone

Drehzahl: 60 UpM

Durchsatz: 30 g/min

Messungen

[0123]

35 Intrinsische Viskosität (I.V.): 1 g Polymer werden in 100 g einer 1:1-Mischung aus o-Dichlorbenzol und Phenol gelöst. Die Viskosität der Lösung wird bei 30 °C im Ubbelode-Viskosimeter gemessen und auf die intrinsische Viskosität umgerechnet. (analog DIN 53728)

40 Melt Flow Rate (MFR): Messung bei 260 °C mit 1,2 kg mittels Schmelzindexprüfgerät Göttfert MP-D (ISO 1133)

$\alpha = \text{MFR} \cdot \text{I.V.}$; Kennzahl für Scherverflüssigung.

45 [0124] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt

Tabelle 2

Beispiel	I.V. [dl/g]	MFR [g/10min]	$\alpha = \text{MFR} \cdot \text{I.V.}$ [dl/10min]
Vergleichsbeispiel 1	0,61	25	15
Vergleichsbeispiel 2	0,59	31	18
Vergleichsbeispiel 3	0,57	17	10
Beispiel 1	0,65	9	6
Polyclear RT43	0,63	20	13

[0125] Im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen zeigt sich der molekulargewichtserhöhende Effekt der erfindungsgemäßen Mischung durch einen höheren I.V.-Wert und gleichzeitig durch einen niedrigeren MFR-Wert.

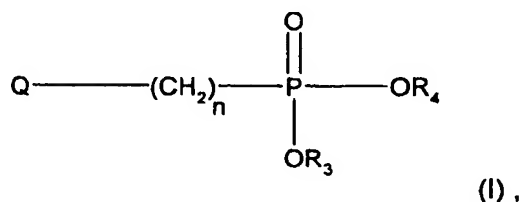
Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichtes und/oder zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensationsprodukt ein Gemisch enthaltend
 - a) mindestens ein polyfunktionelles Anhydrid (Polyanhydrid);
 - b) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung, deren funktionelle Gruppen mit den Anhydridgruppen der Komponente a) reagieren können; und
 - c) mindestens ein Phosphonat
 zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polykondensationsprodukt ein aliphatischer oder aromatischer Polyester, ein aliphatisches oder aromatisches Polyamid oder Polycarbonat oder ein Gemisch (blend) oder Copolymeres davon ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polykondensationsprodukt Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylennaphthalat (PEN), ein Copolyester, PA 6, PA 6,6, Polycarbonat enthaltend über Carbonatgruppen verknüpftes Bisphenol A, Bisphenol Z oder Bisphenol F ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polykondensat ein Recyclat ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polykondensat PET oder ein Copolymeres mit PET ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyanhydrid a) 2-8 Anhydridfunktionen aufweist und neben den Anhydridfunktionen noch freie Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureester vorhanden sein können.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Tetracarbonsäuredianhydride einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid, Diphenylsulfon-tetracarbonsäuredianhydrid, 5-(2,5-Dioxotetrahydro-3-furanyl)-3-methyl-3-cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredianhydrid, Bis-(3,4-dicarbonsäurephenyl)-ether-dianhydrid, Bis-(3,4-Dicarbonsäurephenyl)-thioether-dianhydrid, Bisphenol-A-bisether-dianhydrid, 2,2-Bis-(3,4-Dicarbonsäurephenyl)-hexafluorpropan-dianhydrid, 2,3,6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid, Bis-(3,4-dicarbonsäurephenyl)-sulfon-dianhydrid, 1,2,5,6-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure-dianhydrid, Hydrochinonbisether-dianhydrid, 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid, 1,2,3,4-Cyclobutantetracarbonsäure-dianhydrid, 3,4-Dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalin-bernsteinsäure-dianhydrid, Bicyclo(2,2)oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäure-dianhydrid, Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid, 2,2-bis(3,4-Dicarboxyphenyl)propan-dianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure-dianhydrid, 4,4'-Oxydiphthalsäure-dianhydrid (ODPA), Ethylendiamin-tetracarbonsäure-dianhydrid (DDTAh), oder Kombinationen dieser Dianhydride einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polyfunktionelle Verbindung b) eine polyfunktionelle Hydroxylverbindung (Polyol), eine polyfunktionelle Epoxyverbindung, eine polyfunktionelle Aminverbindung (Polyamin), eine polyfunktionelle Aziridinverbindung (Polyaziridin), polyfunktionelle Isocyanatverbindung (Polyisocyanat), eine polyfunktionelle Oxazolinverbindung (Polyoxazolin), ein polyfunktioneller Thioalkohol oder eine Kombinationen dieser Verbindungen ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyol aus Phenolen und/oder Alkoholen mit 3-10 freien Hydroxylgruppen, ein Polythiol aus Thiophenolen und/oder Thioalkoholen mit 3-10 freien Thiolgruppen, ein aromatisches und/oder aliphatisches Polyamin mit 3-10 freien Amingruppen, ein Polyoxazolin, ein Polyaziridin oder eine Epoxyverbindungen mit mindestens zwei Epoxygruppen einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man

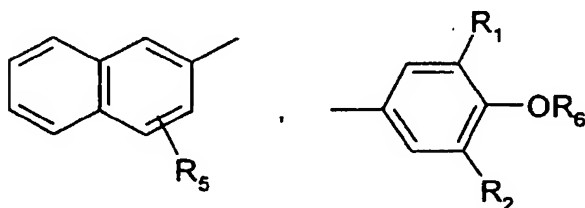
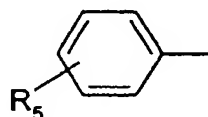
als Polyol Glycerin oder Pentaerythritol,
als Epoxyverbindung Aminophenoltriglycidylether, Trimellisäuretriglycidylester oder Tetraglycidylether des
Tetraphenylethan, Araldit® MT 0163
als Oxazolin 2,2'-Bis(4H-3,1-benzoxazin-4-on),
als Polyamin 2-Amino-malonamin, 1,2,3-Triamino-propan, Triaminobenzol, Triaminotoluol, Triaminoanisol,
Triaminonaphthalin, Triaminopyridin, Triaminopyrimidin, Tetraaminopyrimidin, Tetraaminobenzol, Tetraamino-
diphenyl, Tetraamino-diphenylsulfon, Hexaaminodiphenyl, Triamincyclopropan,
als Polyaziridin Tris-[1-(2-Methyl)-aziridinyl]-phosphinoxid
und als Polythiol 1,2,3-Trimercapto-propan, Trimercapto-benzol oder Trimercapto-anilin einsetzt

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phosphonat der Formel I



worin

R_3 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet,
 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl;
oder M^{r+} / r darstellt,
 M^{r+} ein r-wertiges Metallkation oder das Ammoniumion ist,
n 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und
r 1, 2, 3 oder 4 darstellt;
Q Wasserstoff, -X-C(O)- OR_7 , oder einen Rest

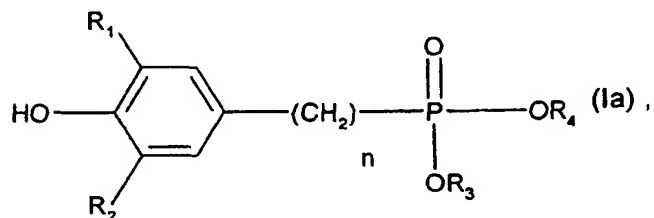


bedeutet,

R_1 iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet,
 R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl dar-
stellt,
 R_5 H, C_1 - C_{18} -Alkyl, OH, Halogen oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl ist;
 R_6 H, Methyl, Trimethylsilyl, Benzyl, Phenyl, Sulfonyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl ist;
 R_7 H, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl ist; und
X Phenylen, mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Phenylen oder Cyclohexylen bedeutet;

einsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel Ia

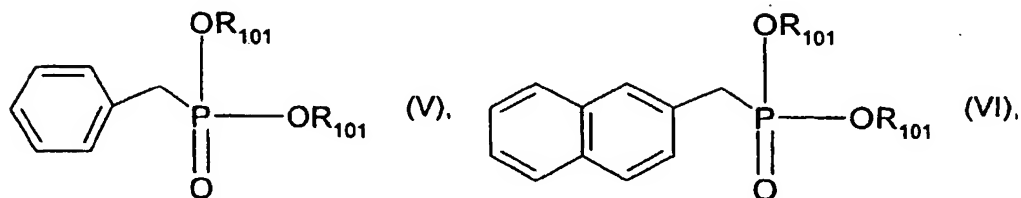
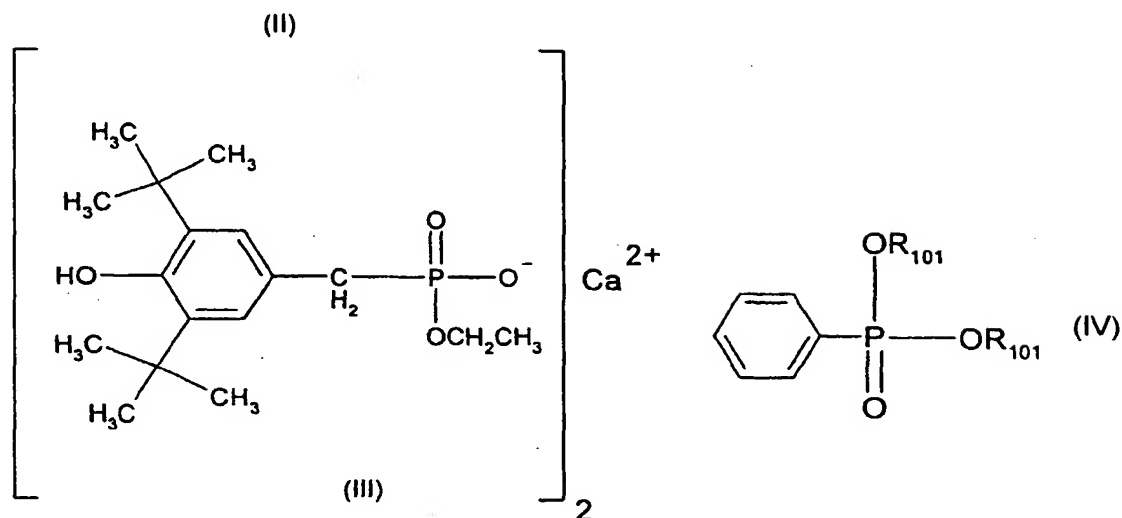
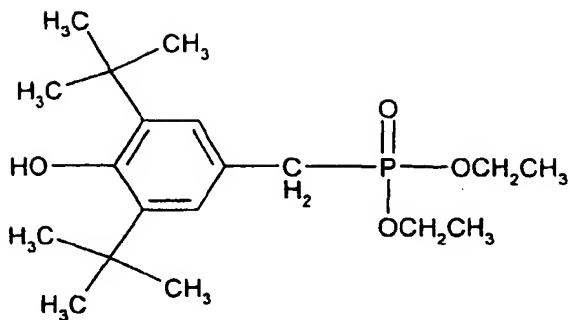


worin

R_1 H, iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet,
 R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl darstellt
 R_3 C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet,
 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl;
 oder M^{r+} / r darstellt,
 M^{r+} ein r-wertiges Metallkation ist,
 n 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und
 r 1, 2, 3 oder 4 darstellt;

einsetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II, III, IV, V oder VI einsetzt



worin R₁₀₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder M^{r+} / r bedeutet.

- 45 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pro 100 Teile Polykondensat 0,01 bis 5 Teile Phosphonat eingesetzt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man pro 100 Teile Polykondensat 0,01 bis 2,5 Teile polyfunktionelle Verbindung b) und 0,02 bis 15 Teile Polyanhydrid a) einsetzt.
- 50 17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis n-funktionelle Verbindung b) zu m-funktionellem Polyanhydrid a) zwischen 2m/n und m/(4n) beträgt.
18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Massentemperatur der Schmelze von 180° bis 320° C beträgt.
- 55 19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich ein Carbodiimid einsetzt.

20. Verwendung einer Additivmischung enthaltend

- 5 a) mindestens ein polyfunktionelles Anhydrid (Polyanhydrid);
 b) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung, deren funktionelle Gruppen mit den Anhydridgruppen der
 Komponente a) reagieren können; und
 c) mindestens ein Phosphonat

zur Erhöhung des Molekulargewichtes und zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten während der Verarbeitung in der Schmelze

10 21. Polykondensate, herstellbar nach einem Verfahren gemäss Anspruch 1.

22. Geschäumte Polykondensate, herstellbar nach Anspruch 1, indem zusätzlich Treibmittel zugesetzt wird.

15 23. Artikel, hergestellt durch Extrusionsblasformen eines Polykondensates nach Anspruch 21.

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 054 031 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
23.10.2002 Patentblatt 2002/43

(43) Veröffentlichungstag A2:
22.11.2000 Patentblatt 2000/47

(21) Anmeldenummer: 00810408.5

(22) Anmeldetag: 12.05.2000

(51) Int Cl.7: **C08G 63/91**, C08G 64/00,
C08G 69/00, C08F 8/00,
C08K 5/5317, C08K 5/5333,
C08K 5/1539, C08G 63/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.05.1999 CH 94799

(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
• **Simon, Dirk**
67112 Mutterstadt (DE)
• **Pfaendner, Rudolf**
64668 Rimbach (DE)
• **Herbst, Heinz**
79541 Lörrach (DE)

(54) Molekulargewichtsaufbau und Modifizierung von Polykondensaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichtes und/oder zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten während der Verarbeitung in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensationsprodukt ein Gemisch enthaltend

- a) mindestens ein polyfunktionelles Anhydrid (Polyanhydrid);
- b) mindestens eine polyfunktionelle Verbindung, deren funktionelle Gruppen mit den Anhydridgruppen

pen der Komponente a) reagieren können; und
c) mindestens ein Phosphonat zusetzt.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung eines Additivgemisches zur Erhöhung des Molekulargewichtes und zur Modifizierung von Polykondensationsprodukten während der Verarbeitung in der Schmelze.

EP 1 054 031 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 81 0408

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P, X	EP 0 931 810 A (CIBA GEIGY AG) 28. Juli 1999 (1999-07-28) * Ansprüche 1,11,12 * * Seite 13, Zeile 56,57 * * Tabellen 1-3 *	1-23	C08G63/91 C08G64/00 C08G69/00 C08F8/00 C08K5/5317 C08K5/5333 C08K5/1539 C08G63/20
Y, D	WO 98 33837 A (MOAD GRAEME ;CRC FOR POLYMERS PTY LTD (AU); DIEPEN GARY JOSEPH VAN) 6. August 1998 (1998-08-06) * Ansprüche 1-10 *	1-23	
Y, D	US 5 693 681 A (HOFFMANN KURT ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) * Ansprüche 1,2 * * Tabellen 1-4 *	1-23	
Y	WO 97 30105 A (CIBA GEIGY AG ;PFAENDNER RUDOLF (DE); HOFFMANN KURT (DE); HERBST H) 21. August 1997 (1997-08-21) * Ansprüche 1-4 *	1-23	
Y	EP 0 695 318 B (CIBA GEIGY AG) 16. Dezember 1998 (1998-12-16) * Ansprüche 1,2 * * Tabellen 1,2 *	1-23	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C08K C08G
Y	US 5 756 596 A (HOFFMANN KURT ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) * Ansprüche 1-8 * * Tabellen 1-8 *	1-23	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 28. August 2002	Prüfer Dury, O
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPC FORM 1503 03/02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 81 0408

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-08-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0931810 A	28-07-1999	DE 59900888 D1	04-04-2002
		EP 0931810 A2	28-07-1999
		JP 11269251 A	05-10-1999
		US 6028129 A	22-02-2000
WO 9833837 A	06-08-1998	AU 730757 B2	15-03-2001
		AU 5741598 A	25-08-1998
		WO 9833837 A1	06-08-1998
		CN 1246129 T	01-03-2000
		EP 0956313 A1	17-11-1999
		JP 2001509197 T	10-07-2001
		NZ 336961 A	23-02-2001
		US 6350822 B1	26-02-2002
US 5693681 A	02-12-1997	AT 195752 T	15-09-2000
		AU 1665895 A	11-09-1995
		BR 9506891 A	09-09-1997
		CA 2181713 A1	31-08-1995
		DE 69518505 D1	28-09-2000
		DE 69518505 T2	11-01-2001
		WO 9523176 A1	31-08-1995
		EP 0748346 A1	18-12-1996
		JP 9509214 T	16-09-1997
		TW 460525 B	21-10-2001
WO 9730105 A	21-08-1997	AU 1721597 A	02-09-1997
		CA 2243692 A1	21-08-1997
		DE 69702498 D1	17-08-2000
		DE 69702498 T2	30-11-2000
		WO 9730105 A1	21-08-1997
		EP 0880553 A1	02-12-1998
		ES 2148930 T3	16-10-2000
		JP 2000504761 T	18-04-2000
EP 0695318 B	07-02-1996	AT 174609 T	15-01-1999
		AU 692768 B2	18-06-1998
		AU 6677294 A	08-11-1994
		BR 9406281 A	02-01-1996
		CN 1121350 A ,B	24-04-1996
		DE 69415311 D1	28-01-1999
		DE 69415311 T2	24-06-1999
		WO 9424188 A1	27-10-1994
		EP 0695318 A1	07-02-1996
		JP 8508776 T	17-09-1996
		US 5747606 A	05-05-1998

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP 00 81 0408

28-08-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5756596 A	26-05-1998	KEINE	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82